

**INK FOR INK JET RECORDING**

**Publication Number:** 2000-345082 (JP 2000345082 A) , December 12, 2000

**Inventors:**

- YATAKE MASAHIRO

**Applicants**

- SEIKO EPSON CORP

**Application Number:** 11-159897 (JP 99159897) , June 07, 1999

**International Class:**

- C09D-011/00
- B41J-002/01
- B41M-005/00

**Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain an ink for ink jet recording which has a specified surface tension, quickly penetrates into a recording medium (e.g. paper), and can give prints hardly accompanied by blur on plain paper, especially on recycled paper, even without using a heating means by incorporating two substances having specific chemical structures into the same. **SOLUTION:** This ink at least contains a colorant and water, has a surface tension of 40 mN/m or lower, and contains two substances having chemical structures represented by formulas I and II. In formula I, Gl is a glycerin backbone; EP is ethyleneoxy and/or propyleneoxy provided it is OH in some case; and n is the number of repeatings, being 0.5-10. In formula II, R has 4-10 carbon atoms, is derived from a substance having at least one OH group, and is a normal group and/or its isomer group; EO is ethyleneoxy; PO is propyleneoxy; H is hydrogen or a sulfonate group (Li, Na, or the like); each of n1, n2, nx, m1, m2, and mx is the number of repeatings, denoting the mean value in the parentheses; and EO and PO may be arbitrarily arranged. **COPYRIGHT:** (C)2000,JPO

JAPIO

© 2005 Japan Patent Information Organization. All rights reserved.

Dialog® File Number 347 Accession Number 6759213

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-345082

(P 2 0 0 0 - 3 4 5 0 8 2 A)

(43) 公開日 平成12年12月12日 (2000. 12. 12)

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	テ-マコード (参考)
C09D 11/00		C09D 11/00	2C056
B41J 2/01		B41M 5/00	E 2H086
B41M 5/00		B41J 3/04	101 Y 4J039

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全12頁)

(21) 出願番号 特願平11-159897

(22) 出願日 平成11年6月7日 (1999. 6. 7)

(71) 出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社  
東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(72) 発明者 矢竹 正弘

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ  
ーエプソン株式会社内

(74) 代理人 100093388

弁理士 鈴木 喜三郎 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録用インク

(57) 【要約】

【課題】 色濃度が高く、再生紙に対しても滲みが少ない  
印字が可能なインクジェット記録用インクおよびインク  
ジェット記録装置を提供する。

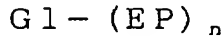
【解決手段】 少なくとも水溶性色材、水溶性有機溶剤お  
よび水を含有するインクジェット記録用インクに明細書  
記載の一般式 (I) および明細書記載の一般式 (II) で  
示す構造の物質を含有することを特徴とする。

1

2

## 【特許請求の範囲】

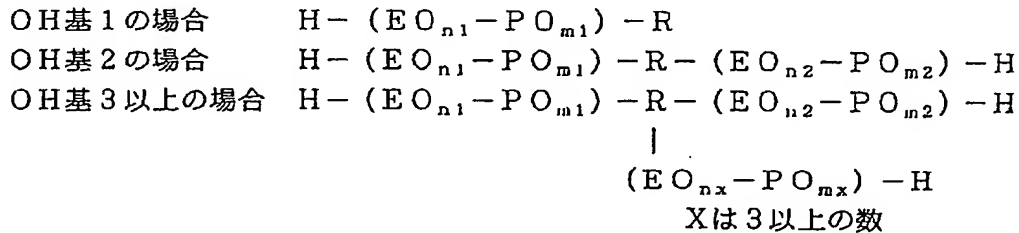
【請求項1】 少なくとも色材および水を含有するインクジェット記録用インクであって、表面張力が40mN/m以下であり、下記式(I)および下記式(II)で示式(I)



G1はグリセリン骨格を示し、EPはエチレンオキシ基および/またはプロピレンオキシ基を示すがOH基である場合もある。また、nはくり返し単位を示し0.5~10。

## 【化2】

式(II)



RがC4~C10であって少なくともOH基を1つ以上有する物質を出発原料とするものであり、n-基および/またはその他の異性体である。EOはエチレンオキシ基、POはプロピレンオキシ基、Hは水素またはスルホン酸塩(Li、Na、K、NH3、アルカノールアミン、アルキルアルカノールアミン)を示し、n1、n2、nx、m1、m2およびmxは繰返し単位であって()内での平均値を示す。EOとPOは分子中に存在することを示していて順序は関係ない。

【請求項2】 前記式(I)におけるnが0.5~10であることを特徴とする請求項1記載のインクジェット記録用インク。

【請求項3】 前記式(I)におけるnによる繰返し単位(EP)がエチレンオキシ基および/またはプロピレンオキシ基であって前記インクジェット記録用インク系で分子量の分布を持っていることを特徴とする請求項1記載のインクジェット記録用インク。

【請求項4】 前記式(I)に示す物質の平均分子量が1000以下であることを特徴とする請求項1記載のインクジェット記録用インク。

【請求項5】 前記式(II)に示すRが少なくともOH基を1つ以上有するC4~C10のアルキルアルコール、アルキルグリコール、アルキルトリオール類を出発原料とすることを特徴とする請求項1記載のインクジェット記録用インク。

【請求項6】 前記式(II)に示すRである前記C4~C10の物質がノルマル基および/またはその他の異性体を主成分とすることを特徴とする請求項1記載のインクジェット記録用インク。

す構造の物質を含有することを特徴とするインクジェット記録用インク。

## 【化1】

【請求項7】 前記インクジェット記録用インクに(ジ)プロピレングリコールモノブチルエーテルを0~10重量%含むことを特徴とする請求項1記載のインクジェット記録用インク。

【請求項8】 前記式(II)の物質と(ジ)プロピレングリコールモノブチルエーテルの比が1:0~1:10であることを特徴とする請求項1記載のインクジェット記録用インク。

【請求項9】 前記インクジェット記録用インクにアセチレングリコール系界面活性剤を0~5重量%含むことを特徴とする請求項1記載のインクジェット記録用インク。

【請求項10】 前記式(II)の物質とアセチレングリコール系界面活性剤の比が1:0~1:3であることを特徴とする請求項1記載のインクジェット記録用インク。

【請求項11】 前記インクジェット記録用インクに(トリ)エチレングリコールモノブチルエーテルを0~20重量%含むことを特徴とする請求項1記載のインクジェット記録用インク。

【請求項 12】 前記式 (II) の物質とジ (トリ) エチレングリコールモノブチルエーテルの比が 1 : 0 ~ 1 : 10であることを特徴とする請求項 1 記載のインクジェット記録用インク。

【請求項 13】 前記インクジェット記録用インクの色材が水溶性染料および／または水に分散可能にした水溶性顔料であることを特徴とする請求項 1 記載のインクジェット記録用インク。

【請求項 14】 前記インクジェット記録用インクに用いる顔料が表面酸化によって水に分散可能となっていることを特徴とする請求項 13 記載のインクジェット記録用インク。

【請求項 15】 前記インクジェット記録用インクが電歪素子を用いた信号の応答によりインクが突出するヘッドを用いたことを特徴とする請求項 1 記載のインクジェット記録用インク。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は普通紙、再生紙あるいはコート紙に対して高い印字品質が得られるインクジェット記録用インクおよびインクジェット記録装置に関する。

##### 【0002】

【従来の技術】 インクジェット記録は、微細なノズルからインクを小滴として吐出して、文字や図形を被記録体表面に記録する方法である。インクジェット記録方式としては電歪素子を用いて電気信号を機械信号に変換して、ノズルヘッド部分に貯えたインクを断続的に吐出して被記録体表面に文字や記号を記録する方法、ノズルヘッド部分に貯えたインクを吐出部分に極近い一部を急速に加熱して泡を発生させて、その泡による体積膨張で断続的に吐出して、被記録体表面に文字や記号を記録する方法などが実用化されている。

【0003】 このようなインクジェット記録に用いられるインクには、印字の乾燥性がよいことや印字のにじみがないこと、すべての被記録体表面に均一に印字できること、多色の場合色が混じり合わないことなどの特性が要求されている。ここで、特に問題になるのは、被記録体として紙を用いた場合その浸透性の違う繊維によるにじみの発生が生じやすいということである。

【0004】 そのため従来からインクの成分について種々の検討がなされた。そして、そのために表面張力を低下させる手段として、米国特許第 5156675 号明細書のようにジエチレングリコールモノブチルエーテルを添加したり、米国特許第 5183502 号明細書のようにアセチレングリコール系の界面活性剤であるサーフィノール 465 (日信化学製) を添加したり、あるいは米国特許第 5196056 号明細書のようにジエチレングリコールモノブチルエーテルとサーフィノール 465 の両方を添加することなどが検討されている。ジエチレ

ングリコールモノブチルエーテルは例えば米国特許第 3291580 号明細書に記載されている。あるいは米国特許第 2083372 号明細書ではジエチレングリコールのエーテル類をインクに用いることなどが検討されている。また、従来のインクジェット記録用インクでは特開平 3-152170 号公報のように湿潤剤としてポリグリセリンを用いたり、特開平 9-328644 号公報のようにポリグリセリンにエチレンオキシ基を付加したものをを用いたり、特開平 4-18465 号公報のようにグリセリンにエチレンオキシ基を付加したものなどがある。

【0005】 さらに、顔料を用いた例としては多くは主に表面張力を高く維持し (例えば特開平 4-18465 号公報) 浸透性を抑えて紙の表面でのインクのぬれを抑えて印字品質を確保する検討がなされ、実用化されている。また、グリコールエーテル類と顔料との組み合わせは特開昭 56-147861 のように顔料にトリエチレングリコールモノメチルエーテルを用いた例や特開平 9-111165 のようにエチレングリコール、ジエチレングリコールあるいはトリエチレングリコールのエーテル類を用いた例などもある。

##### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、従来の技術ではインクの紙に対する浸透性が低く、紙の表面でぬれを抑える方法では普通紙特に多用される再生紙に対しては滲んでしまい、印字の乾燥に時間がかかるため連続印字したときに、印字した紙上のインクが乾きにくくすぐ重なることができないという課題の他に、多色の印字の場合隣り合った色が混ざり合って文字がにじんでしまうという課題を有していた。

【0007】 また、再生紙は様々な紙の成分が混じっていて、その浸透速度が異なるものの集合体であるため、それらの浸透速度の差によってにじみやすい。そのにじみを低減するため、一般的に紙を加熱する方式などが検討されている。しかし、印字するときに紙その他の被印字物を加熱すると、装置中の加熱部の所定温度までの立ち上げるのに時間がかかったり、装置本体の消費電力が大きくなったり、あるいは紙その他の被印字物にダメージを与えたりするという課題がある。

【0008】 そして、顔料を用いたインクでは被記録媒体として通常のサイズ剤を有する紙等に印字する場合、そのインクにある程度浸透性を付与しないと顔料が紙等の表面に残り、擦過性が悪くなるという課題もある。しかし、表面張力が高いと、均一な印字を行なうためには紙種が制限されたり、印字画像の低下を引き起こしやすい。

【0009】 そこで本発明はこのような課題を解決するもので、その目的とするところは、表面張力が 40 mN / m 以下であるので紙などの被記録媒体に対する浸透性が速く、普通紙特に近年多用される再生紙に対して、特

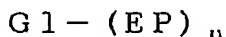
5

6

に加熱手段を設けなくても滲みが少ない印字が可能であるインクジェット記録用インクを提供するものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明のインクジェット記録用インクは少なくとも水溶性色材、水とを含有する式(I)

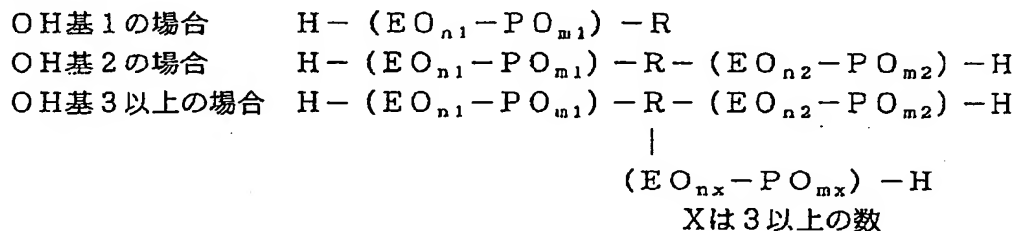


G1はグリセリン骨格を示し、EPはエチレンオキシ基および/またはプロピレンオキシ基を示すがOH基である場合もある。また、nはくり返し単位を示し0.5~10。

【0012】

【化4】

式(II)

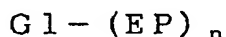


RがC4~C10であって少なくともOH基を1つ以上有する物質を出発原料とするものであり、n-基および/またはその他の異性体である。EOはエチレンオキシ基、POはプロピレンオキシ基、Hは水素またはスルホン酸塩(Li、Na、K、NH3、アルカノールアミン、アルキルアルカノールアミン)を示し、n1、n2、nx、m1、m2およびmxは繰り返し単位であって()内での平均値を示す。EOとPOは分子中に存在することを示していて順序は関係ない。

【0013】また、前述のインクジェット記録用インクの色材が水溶性染料および/または水に分散可能にした水溶性顔料であることを特徴とする。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明は、インクジェット記録に用いられるインクおよびそれを用いたインクジェット記録装置は、印字の乾燥性がよいことや印字のにじみがなく、多くの被記録体表面に均一に印字できることなどの特性が要求されていることに鑑み、鋭意検討したものであり、40式(I)



G1はグリセリン骨格を示し、EPはエチレンオキシ基および/またはプロピレンオキシ基を示すがOH基である場合もある。また、nはくり返し単位を示し0.5~10。

【0017】

【化6】

インクジェット記録用インクであって、表面張力が40mN/m以下であり、下記式(I)および下記式(II)で示す構造の物質を含有することを特徴とする。

【0011】

【化3】

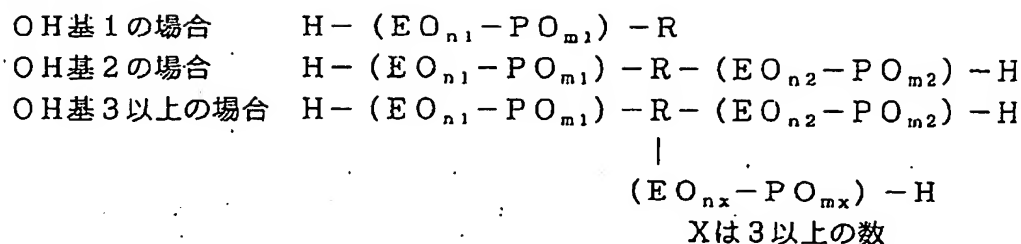
のである。

【0015】本発明になるインクジェット記録用インクは少なくとも水溶性色材、および水含有するインクジェット記録用インクであって、表面張力が40mN/m以下であり、下記式(I)および下記式(II)で示す構造の物質を含有することを特徴とする。

【0016】

【化5】

式(II)



RがC4～C10であって少なくともOH基を1つ以上有する物質を出発原料とするものであり、n-基および/またはその他の異性体である。EOはエチレンオキシ基、POはプロピレンオキシ基、Hは水素またはスルホン酸塩(Li、Na、K、NH<sub>3</sub>、アルカノールアミン、アルキルアルカノールアミン)を示し、n<sub>1</sub>、n<sub>2</sub>、n<sub>x</sub>、m<sub>1</sub>、m<sub>2</sub>およびm<sub>x</sub>は繰り返し単位であって( )内での平均値を示す。EOとPOは分子中に存在することを示していて順序は関係ない。

【0018】前述の式(Ⅰ)におけるnが0.5～1.0であることを特徴とする。nはエチレンオキシ基および/またはプロピレンオキシ基の数を示すが、最低でも平均で0.5以上必要になる。0.5以下では印字品質の向上が低くなり、nが1.0以上になると粘度が高くなり使用しづらくなる。より好ましい値は2～8であり、さらに好ましい値は3～6である。これらの式(Ⅰ)の物質はグリセリンを出発原料として、アルカリ等の雰囲気下でエチレンオキシドやプロピレンオキシドを目標モル量付加することによって形成するので、通常は単分散はないが蒸留などのプロセスを経て単分散として用いることは構わないが、インクジェットインクの系ではグリセリンに付加されるエチレンオキシ基やプロピレンオキシ基の数は単分散より分布を持ったものが目詰まり性および印字品質の観点から好ましい。

【0019】また、前述の式(Ⅰ)に示す物質の平均分子量が1000以下であることを特徴とする。平均分子量は1000を超えると粘度が上昇して使用しづらくなり、印字品質の向上も頭打ちになる。より好ましくは800以下、さらに好ましくは600以下である。

【0020】前掲の式(II)に示すRがC4～C10のアルキルアルコール、アルキルグリコール、アルキトリオール類であり、C4～C10のブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基および/またはデシル基であることを特徴とする。より好ましい形態によればブチル基、ペンチル基、ヘプチル基あるいはオクチル基であり、さらに好ましい形態によればブチル基、ペンチル基あるいはヘキシル基である。

【0021】前述の式(Ⅰ)に示すRであるC4～C10の化合物がノルマル基および/またはその異性体を主成分とすることを特徴とする。しかし、浸透性向上のためにはノルマル基より分岐構造が好ましい。

【0022】さらに、前述のインクジェット記録用イン

クに(ジ)プロピレングリコールモノブチルエーテルを0～10重量%含むことを特徴とする。本発明になるインクジェット記録用インクは浸透性が優れるものの例を示しているが、その効果を向上させるものとして(ジ)プロピレングリコールモノブチルエーテルがある。浸透性の必要レベルとして、0～10重量%の添加が好ましい。10重量%を超えると水溶性が低下するので水溶性のインクジェット記録用には使用しづらくなる。より好ましくは0.5～5重量%である。そして、前述の式(Ⅰ)の物質と(ジ)プロピレングリコールモノブチルエーテルの比が1:0～1:1.0であることを特徴とする。1:0即ち添加量0重量%から1:1.0即ち式(Ⅰ)の物質の1.0倍まで添加することが好ましい。1.0倍以上になると式(Ⅰ)の物質の添加効果が少なくなってしまうし、(ジ)プロピレングリコールモノブチルエーテルの添加量を多くすると溶解性が低下してしまうので使用しづらくなる。

【0023】また、前述のインクジェット記録用インクにアセチレングリコール系界面活性剤を0～5重量%含むことを特徴とする。アセチレングリコール系界面活性剤を添加することで印字品質をさらに向上させることができる。その添加量は0～5重量%であるが、5重量%を超えると添加してもそれ以上印字品質が向上せず逆に粘度増加などの弊害がでる。より好ましい添加量は0.1～2重量%である。そして、前述の式(Ⅰ)の物質とアセチレングリコール系界面活性剤の比が1:0～1:3であることを特徴とする。アセチレングリコール系の界面活性剤の例としてはエアプロダクツ社のサーフィノールシリーズがある。1:0即ち0重量%から1:3即ち式(Ⅰ)の物質と3倍量までの添加が好ましい。式(Ⅰ)の物質の好ましい添加量が0.5～30重量%で最低添加量の0.5重量%のときアセチレングリコール系界面活性剤の添加量は1.5重量%になりこれ以上添

加しても添加の効果が低くなりそれ以上の印字品質の向上はなくなるので、この程度までの添加が好ましい。

【0024】前述のインクジェット記録用インクにジ(トリ)エチレングリコールモノブチルエーテルを0~20重量%含むことを特徴とする。式(1)の物質は構造によっては水溶性が低くなるが、その場合、印字品質の向上と水溶性の観点からジ(トリ)エチレングリコールモノブチルエーテルを添加することが好ましい。その添加量は式(II)の物質の水溶性に応じて0~20重量%と調整する。20重量%を超えると式(II)の物質の溶解性を向上させる効果が頭打ちになり添加する効果が低くなり、粘度の上昇という弊害も生じてしまうので使用しづらくなる。そして、前述の式(II)の物質とジ(トリ)エチレングリコールモノブチルエーテルの比が1:0~1:10であることを特徴とする。1:0即ち0重量%の添加から1:10即ち式(II)の物質の10倍まで添加することが好ましい。ジ(トリ)エチレングリコールモノブチルエーテルは式(II)の物質や低水溶性のアセチレングリコール系の界面活性剤の溶解性を向上させることと印字品質の向上に役立つが、10倍を超える添加量ではそれらの効果が頭打ちになるのでインクジェット用としては使用しづらくなる。

【0025】また、前述のインクジェット記録用インクの色材が水溶性染料および/または水に分散可能にした水溶性顔料であることを特徴とする。本発明では色材として水溶性染料および/または水に分散可能にした水溶性顔料を用いることができる。水溶性染料の例としては酸性染料、塩基性染料、直接染料の他に分散染料を用いることができる。また、顔料は水に分散可能にした水溶性顔料を用いることができる。顔料の直接酸化であるため本発明で用いるとよいとする式(II)の物質や(ジ)プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジ(トリ)エチレングリコールモノブチルエーテルなどのグリコールエーテル類でも安定であるため、分散剤で分散させたものより過酷な条件に耐え、高温や低温でも安定な使用範囲の広いインクジェット記録用インクとすることができる。

【0026】本発明におけるインクジェット記録システムのインクにおいてはその成分として、防腐剤、酸化防止剤、導電率調整剤、pH調整剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、酸素吸収剤等の添加剤は適宜用いることができる。

【0027】主にインクのノズル前面で乾燥を抑えるために水溶性のあるグリコール類を添加することが好ましく、その例としてはエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、分子量2000以下のポリエチレングリコール、1、3-プロピレングリコール、イソプロピレングリコール、イソブチレングリコール、1、4-ブタンジオール、1、3-ブタンジオール、1、2-ペンタンジオール、1、5-ペンタンジオール、1、2-ヘキサジオール、1、6-ヘキサジオール、1、2、6-ヘキサントリオール、1、8-オクタンジオール、1、2-オクタンジオール、グリセリン、メソエリスリトール、ペンタエリスリトールなどがある。

【0028】また、本発明においてはノズル前面でインクが乾燥して詰まることを抑制するために、多くの種類の糖類を用いることもできる。単糖類および多糖類があり、グルコース、マンノース、フルクトース、リボース、キシロース、アラビノース、ラクトース、ガラクトース、アルドン酸、グルシトース、マルトース、セロビオース、スクロース、トレハロース、マルトトリオース等の他にアルギン酸およびその塩、シクロデキストリン類、セルロース類を用いることができる。

【0029】その他に水と相溶性を有し、インクに含まれる水との溶解性の低いグリコールエーテル類やインク成分の溶解性を向上させ、さらに被記録体たとえば紙に対する浸透性を向上させ、あるいはノズルの目詰まりを防止するために用いることのできるものとして、炭素数1から4のアルキルアルコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-is-o-プロピルエーテル、ジエチレングリコールモノ-is-o-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、トリエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノ-t-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-t-ブチルエーテル、1-メチル-1-メトキシブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ-t-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ-is-o-プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-is-o-プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテルなどのグリコールエーテル類、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルスルホキシド、ソルビット、ソルビタン、アセチン、ジアセチン、トリアセチン、スルホランなどがあり、これらを適宜選択して使用することができる。

【0030】また、本発明になるインクにはさらに浸透性を制御するため、他の界面活性剤を添加することも可



能である。添加する界面活性剤は本実施例に示すインク系との相溶性のよい界面活性剤が好ましく、界面活性剤のなかでも浸透性が高く安定なものがよい。その例としては、両性界面活性剤、非イオン界面活性剤などがあげられる。両性界面活性剤としてはラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、2-アルキル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、ヤシ油脂脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン、ポリオクチルポリアミノエチルグリシンその他イミダゾリン誘導体などがある。

【0031】非イオン界面活性剤としては、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンデシルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルなどのエーテル系、ポリオキシエチレンオレイン酸、ポリオキシエチレンオレイン酸エステル、ポリオキシエチレンジステアリン酸エステル、ソルビタンラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンセスキオレート、ポリオキシエチレンモノオレエート、ポリオキシエチレンジステアレートなどのエステル系、その他フッ素アルキルエステル、パーフルオロアルキルカルボン酸塩などの含フッ素系界面活性剤などがある。

【0032】また、例えば防腐剤・防かび剤として安息香酸ナトリウム、ペンタクロロフェノールナトリウム、2-ピリジンチオール-1-オキサイドナトリウム、ソルビン酸ナトリウム、デヒドロ酢酸ナトリウム、1,2-ジベンジソチアゾリン-3-オン（IGI社のプロキセルCRL、プロキセルBDN、プロキセルGX、プロキセルXL-2、プロキセルTN）などを添加してもよい。

【0033】あるいはまた、pH調整剤、溶解助剤あるいは酸化防止剤としてジエタノールアミン、トリエタノールアミン、プロパノールアミンなどのアルカノールアミ

ン、メチルジエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、エチルジエタノールアミン、ジエチルアタノールアミンなどのアルキルアルカノールアミン、モルホリンなどのアミン類およびそれらの変成物、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウムなどの無機塩類、水酸化アンモニウム、4級アンモニウム水酸化物（テトラメチルアンモニウムなど）、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸リチウムなどの炭酸塩類その他磷酸塩など、あるいはN-メチル-2-ピロリドン、尿素、チオ尿素、テトラメチル尿素などの尿素類、アロハネート、メチルアロハネートなどのアロハネート類、ビウレット、ジメチルビウレット、テトラメチルビウレットなどのビウレット類など、L-アスコルビン酸およびその塩などがある。

【0034】さらに、粘度調整剤としては、ロジン類、アルギン酸類、ポリビニルアルコール、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、ポリアクリル酸塩、ポリビニルピロリドン、アラビアゴムスターチなどがある。

【0035】次に具体的な実施の形態について説明する。

【0036】本発明において示す水溶性の色材は染料を用いる場合と顔料を用いる場合および染料と顔料を用いる場合について述べる。

【0037】下表における水溶性顔料1~4は粒径10~300nmのカーボンブラックの表面を酸化による分散処理して末端がカルボニル基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、スルホン基などがある構造のものになる。( )中にそれぞれの平均粒径をnm単位で示す。水溶性染料1はダイレクトブラック154、水溶性染料2はダイレクトイエロー132、水溶性染料3はダイレクトブルー86、水溶性染料4はアシッドレッド52である。尚、式(II)の物質について特に( )で示さない限りアルコールを出発原料とする。

【0038】

#### 実施例1

#### 添加量(重量%)

水溶性顔料1(105)	5.0
式(I)の物質(1)	8.0
式(II)の物質(1)	2.0
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	8.0
オルフィンSTG	0.8
高分子微粒子A	3.0
ジエチレングリコール	10.0
2-ピロリドン	5.0
トリエタノールアミン	0.8
イオン交換水	残量

尚、式(I)の物質(1)はnが2でEPはエチレンオキシのみであり、式(II)の物質(1)はRがネオペン

チル基であり、n1+n2が3でm1+m2が1.5でありHが水素である。

## 【 0 0 3 9 】 実施例 2

水溶性顔料 2 ( 8 5 )	4 . 5	
式 ( I ) の物質 ( 2 )	1 0 . 0	
式 ( II ) の物質 ( 2 )	1 . 5	
ジプロピレングリコールモノブチルエーテル	3 . 0	
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	5 . 0	
オルフィン E 1 0 1 0	1 . 0	
高分子微粒子 A	3 . 0	
ジプロピレングリコール	5 . 0	
サーフィノール 4 6 5	1 . 2	10
トリエタノールアミン	0 . 9	
イオン交換水	残量	
尚、式 ( I ) の物質 ( 2 ) は $n$ が 0 . 8 で E P はエチレンオキシンのみであり、式 ( II ) の物質 ( 2 ) は R が $t$ -ブチル基であり、 $n_1 + n_2$ が 3 で $m_1 + m_2$ が 1 . 0 であり、H が水素である。		

## 【 0 0 4 0 】 実施例 3

水溶性顔料 3 ( 9 0 )	5 . 5	
式 ( I ) の物質 ( 3 )	2 . 0	
式 ( II ) の物質 ( 3 )	2 . 0	20
P G m B E	3 . 5	
トリエチレングリコールモノブチルエーテル	5 . 0	
サーフィノール 1 0 4	0 . 3	
高分子微粒子 B	1 0 . 0	
ジエチレングリコール	7 . 0	
チオジグリコール	3 . 5	
1, 6-ヘキサジオール	5 . 0	
ジエチルエタノールアミン	1 . 0	
水酸化カリウム	0 . 1	
イオン交換水	残量	30
尚、式 ( I ) の物質 ( 3 ) は $n$ が 4 で E P はエチレンオキシ 3 に対してプロピレンオキシが 1 の比であり、式 ( II ) の物質 ( 3 ) は R が 1, 3 ジメチルブチル基であり、 $n_1 + n_2$ が 3 で $m_1 + m_2$ が 1 . 5 であり、H が水素である。		

## 【 0 0 4 1 】 実施例 4

水溶性顔料 4 ( 8 0 )	5 . 0	
水溶性染料 1	1 . 0	
式 ( I ) の物質 ( 4 )	8 . 0	
式 ( II ) の物質 ( 4 )	2 . 0	40
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	5 . 0	
トリエチレングリコールモノブチルエーテル	5 . 0	
高分子微粒子 C	1 . 0	
ジエチレングリコール	3 . 0	
1, 5-ペンタンジオール	2 . 0	
ジメチル-2-イミダゾリジノン	2 . 0	
安息香酸ナトリウム	0 . 1	
トリエタノールアミン	0 . 7	
イオン交換水	残量	
尚、式 ( I ) の物質 ( 4 ) は $n$ が 1 . 5 で E P はエチレ		

ンオキシのみであり、式 ( II ) の物質 ( 4 ) は R がイソブチル基であり、 $n_1 + n_2$  が 3、 $m_1 + m_2$  が 1 . 2 で H がスルホン酸アンモニウム基である。

## 【 0 0 4 2 】 実施例 5

水溶性顔料 1 ( 1 0 5 )	3 . 0	
水溶性染料 1	1 . 0	
式 ( I ) の物質 ( 5 )	7 . 0	
式 ( II ) の物質 ( 5 )	3 . 0	
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	9 . 0	
オルフィン S T G	0 . 3	
高分子微粒子 D	1 . 0	
グリセリン	1 0 . 0	
トリエタノールアミン	0 . 9	
イオン交換水	残量	

尚、式 ( I ) の物質 ( 5 ) は  $n$  が 2 . 8 で E P エチレンオキシのみであり、式 ( II ) の物質 ( 5 ) は R が  $n$ -ヘキシル (この場合 1, 6-ヘキシレングリコールを出発原料とする) 基 5 0 % と 2-エチルヘキシル基 5 0 % の混合であり、 $n$ -ヘキシルが  $n_1 + n_2$  が 4 で  $m_1 + m_2$  が 2 であり、2-エチルヘキシルが  $n_1 + n_2$  が 4 で  $m_1 + m_2$  が 0 で H が水素である。

## 【 0 0 4 3 】 実施例 6

水溶性染料 2	5 . 0	
式 ( I ) の物質 ( 6 )	6 . 0	
式 ( II ) の物質 ( 6 )	3 . 0	
ジプロピレングリコールモノブチルエーテル	4 . 0	
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	8 . 0	
グリセリン	1 5 . 0	
チオジグリコール	2 . 0	
1, 5-ペンタンジオール	1 . 0	
トリエタノールアミン	0 . 9	
イオン交換水	残量	

尚、式 ( I ) の物質 ( 6 ) は  $n$  が 3 . 5 で E P はエチレンオキシのみであり、式 ( II ) の物質 ( 6 ) は R が 1, 1-ジメチルブチル基であり、 $n_1 + n_2$  が 4 で  $m_1 + m_2$  が 1 で H が水素である。

## 【 0 0 4 4 】 実施例 7

水溶性染料 3	5 . 0	
式 ( I ) の物質 ( 7 )	1 0 . 0	
式 ( II ) の物質 ( 7 )	1 . 0	
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	8 . 0	
グリセリン	5 . 0	
トリメチロールプロパン	1 . 0	
トリメチロールエタン	1 . 0	
サーフィノール 4 6 5	1 . 0	
トリエタノールアミン	0 . 5	
K O H	0 . 0 5	
イオン交換水	残量	

尚、式 ( I ) の物質 ( 7 ) は  $n$  が 1 0 で、式 ( II ) の物質 ( 7 ) は R が 1, 3-ジメチルブチル基 5 0 % と  $n$ -

ヘブチル基50%の混合でありE Pはエチレンオキシのみであり、1, 3ジメチルブチル基が $n_1 + n_2$ が3で $m_1 + m_2$ が1であり、 $n$ -ヘブチル基が $n_1 + n_2$ が3, 5で $m_1 + m_2$ が1でHが水素である。

#### 【0045】実施例8

水溶性染料4	5.5
式(I)の物質(8)	6.0
式(II)の物質(8)	4.0
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	11.0
グリセリン	5.0
ジエチレングリコール	5.0
テトラプロピレングリコール	5.0
トリエタノールアミン	0.9
KOH	0.1
イオン交換水	残量

尚、式(I)の物質(8)は $n$ が4, 5で、式(II)の物質(8)はRがネオペンチル基50%と $n$ -ペンチル基30%、イソペンチル基20%の混合でありE Pはエチレンオキシのみである。ネオペンチル基 $n_1 + n_2$ が1, 0で $m_1 + m_2$ が0, 3、 $n$ -ペンチル基が $n_1 + n_2$ が2, 5で $m_1 + m_2$ が1, 0、イソペンチル基が $n_1 + n_2$ が3, 0で $m_1 + m_2$ が0でHがスルホン酸ナトリウムである。

【0046】前述の実施例1～8に示す式(II)の物質(1)～(8)は分子中にOH基を1個以上有するアルコール、2個のグリコール、3個のトリオールなどを用いることができ、その具体的な例として $n$ -ブチルアルコール、イソブチルアルコール、 $t$ -ブチルアルコール、 $n$ -ペンチルアルコール、イソペンチルアルコール、ネオペンチルアルコール、 $n$ -ヘキシルアルコール、イソヘキシルアルコール、 $n$ -ヘブチルアルコール、イソヘブチルアルコール、 $n$ -オクリルアルコール、イソオクリルアルコール、 $n$ -ノニルアルコール、 $n$ -デシルアルコール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 2-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、1, 2-ペンタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 2-

ヘキサンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、2-ブテン-1, 4-ジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサンジオール、2-エチル-2-(ヒドロキシメチル)-1, 3-プロパンジオール、2-メチル-2-(ヒドロキシメチル)-1, 3-プロパンジオール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオールなどを用いることができる。

【0047】比較例に用いたインクの組成は以下になる。比較例で示す顔料はランダム共重合型スチレンアクリル酸系分散剤を用いて分散させたカーボンブラックを用いた。顔料の平均粒径をnm単位で( )中に示す。

#### 【0048】比較例1

水溶性顔料9(90)	5.0
グリセリン	10.0
分散剤	3.0
非イオン系界面活性剤	1.0
イオン交換水	残量
比較例2	

水溶性染料(フードブラック2)	5.5
ジエチレングリコールモノメチルエーテル	7.0
ジエチレングリコール	10.0
2-ピロリドン	5.0
イオン交換水	残量

比較例3	
水溶性顔料11(110)	5.5
水溶性染料(フードブラック2)	2.5
ジエチレングリコール	10.0
非イオン系界面活性剤	1.0
イオン交換水	残量

表1に印字の評価結果として文字を印字したときのじみの評価結果を示す。表1中Aは極めてよい、Bはよい、Cは悪い、Dは極めて悪いということを示す。

#### 【0049】

#### 【表1】

17  
印字品質評価結果

	実 施 例								比 較 例		
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3
Conqueror	A	A	A	A	A	A	A	A	C	C	C
Favorit	A	A	A	A	A	A	A	A	D	D	D
Modo Copy	A	A	A	A	A	A	A	A	C	D	D
Rapid Copy	A	A	A	A	A	A	A	A	C	D	D
EPSON EPP	A	A	A	A	A	A	A	A	C	C	D
Xerox P	A	A	A	A	A	A	A	A	C	D	D
Xerox 4024	A	A	A	A	A	A	A	A	C	D	D
Xerox 10	A	A	A	A	A	A	A	A	B	D	D
Neenha Bond	A	A	A	A	A	A	A	A	C	D	D
Ricopy 6200	A	A	A	A	A	A	A	A	B	C	D
Yamayuri	A	A	A	A	A	A	A	A	D	D	D
Xerox R	A	A	A	A	A	A	A	A	C	D	D

【0050】表1の結果から明らかなように比較例で用いるようなインクは印字品質が悪く、本発明で用いるインクジェット記録用インクを用いると印字品質が良好なことが分かる。また、実施例1～8において式(1)の物質を添加しない場合はにじみが増加して、添加した場合より印字品質は低下した。同様に式(II)の物質を添加しない場合にもにじみが極端に増加する。従って、式(1)の物質と式(II)の物質の両方を混合することによって印字品質が改良される。

【0051】尚、これらの印字評価の測定はセイコーエプソン株式会社製のインクジェットプリンターMJ-930Cを用いることによって行なった。これらの評価に用いた紙は、ヨーロッパ、アメリカおよび日本の市販されている普通の紙でConqueror紙、Favorit紙、Modo Copy紙、Rapid Copy紙、EPSON EPP紙、Xerox 4024紙、Xerox 10紙、Neenha Bond紙、Ricopy 6200紙、やまゆり紙、Xerox R紙である。

【0052】尚、実施例中の残量の水の中にはインクの腐食防止のためプロキセルXL-2を0.1から1%、インクジェットヘッド部材の腐食防止のためベンゾトリアゾールを0.001から0.05%、インク系中の金属イオンの影響を低減するためにEDTAを0.01から0.03%添加した。

【0053】また、本発明になるインクジェット記録用インクはインクの突出が電歪素子による応答によるヘッドを用いることが好ましい。ヘッド部を加熱する方法ではインクに含まれる色剤やその他の成分が分解されてヘッドが詰まりやすくなってしまふ弊害が出てしまふ。電歪素子を用いる場合はこのような問題は生じないので、本発明になるインクジェット記録装置を安定的に成り立たせることができる。また、本発明のインクジェット記

録用インクは式(1)の物質を用い電歪素子を用いることによって、目詰まりが改善される。例えば、実施例1の組成でMJ930Cを用い60℃で相対湿度40%で1週間放置した場合3回以下のクリーニングで全ノズル復帰したが、式(1)の物質を添加しない場合は3回以上のクリーニングが必要であった。

【0054】本発明のように色料等の固形物の量が比較的多く用いたインクでは、長い時間吐出しないノズルはノズル前面でインクが乾燥して増粘するため、印字が乱れる現象がやすい。しかし、インクがノズルの前面で吐出しない程度に微動させることによって、インクが攪拌されてインクの吐出を安定的に行なうことができる。これを行なうためには電歪素子によることが制御しやすい。ノズル近傍を急速に加熱する方法は泡を発生させるため、このような制御はできない。したがって、この機構を用いて本発明になるインクジェット記録用インクを用いることで、インク中の色材濃度を多くすることができ、色材が顔料である場合、エマルジョン等の泡立ちやすい物質を用いても色濃度を高くしてしかも安定的にインクを吐出することが可能となる。

【0055】本発明においては色材が顔料である場合高分子微粒子からなる水溶性のエマルジョンを添加する。その添加量は1重量%以上10重量%以下である。1重量%未満では耐擦性の向上の効果が少なく、10重量%を越えるとインクの粘度が上昇してインクジェット記録用インクとしては使用しにくくなる。

【0056】本発明において高分子微粒子A乃至Dは以下のようにして作成する。

【0057】高分子微粒子A：反応容器に滴下装置、温度計、水冷式還流コンデンサー、攪拌機を備え、イオン交換水100部を入れ、攪拌しながら窒素雰囲気70℃で、重合開始剤の過流酸カリを0.2部を添加しておく。イオン交換水7部にラウリル硫酸ナトリウムを0.

0.5部、スチレン5部、テトラヒドロフルフリルアクリレート6部、ブチルメタクリレート5部およびt-ドデシルメルカプタン0.02を入れたモノマー溶液を、70℃に滴下して反応させて1次物質を作成する。その1次物質に、過流酸アンモニウム10%溶液2部を添加して攪拌し、さらにイオン交換水30部、ラウリル硫酸カリ0.2部、スチレン30部、ブチルメタクリレート15部、ブチルアクリレート16部、アクリル酸2部、1,6-ヘキサジオールジメタクリレート1部、t-ドデシルメルカプタン0.5部よりなる反応液を70℃で攪拌しながら添加して重合反応させた後、アンモニアで中和しpH8~8.5にして0.3μmのフィルターでろ過した高分子微粒子水溶液を作成してエマルジョンAとする。

【0058】高分子微粒子B：反応容器に滴下装置、温度計、水冷式還流コンデンサー、攪拌機を備え、イオン交換水100部を入れ、攪拌しながら窒素雰囲気70℃で、重合開始剤の過流酸カリを0.2部を添加しておく。イオン交換水7部にラウリル硫酸ナトリウムを0.05部、スチレン10部、ブチルメタクリレート10部およびt-ドデシルメルカプタン0.02を入れたモノマー溶液を、70℃に滴下して反応させて1次物質を作成する。その1次物質に、過流酸アンモニウム10%溶液2部を添加して攪拌し、さらにイオン交換水30部、ラウリル硫酸カリ0.2部、スチレン35部、ブチルメタクリレート25部、アクリル酸10部、ビスフェノールAジメタクリレート1部、t-ドデシルメルカプタン0.5部よりなる反応液を70℃で攪拌しながら添加して重合反応させた後、アンモニアで中和しpH8~8.5にして0.3μmのフィルターでろ過した高分子微粒子水溶液を作成してエマルジョンBとした。

【0059】高分子微粒子C：反応容器に滴下装置、温度計、水冷式還流コンデンサー、攪拌機を備え、イオン交換水100部を入れ、攪拌しながら窒素雰囲気70℃で、重合開始剤の過流酸カリを0.2部を添加しておく。イオン交換水7部にラウリル硫酸ナトリウムを0.05部、スチレン15部、ベンジルメタクリレート6部、ブチルメタクリレート10部およびt-ドデシルメルカプタン0.02を入れたモノマー溶液を、70℃に滴下して反応させて1次物質を作成する。その1次物質に、過流酸アンモニウム10%溶液2部を添加して攪拌し、さらにイオン交換水30部、ラウリル硫酸カリ0.2部、スチレン30部、ブチルメタクリレート15部、アクリル酸10部、トリエタノールプロパントリメタクリレート1部、1,6-ヘキサジオールジメタクリレート1部、t-ドデシルメルカプタン0.5部よりなる反応液を70℃で攪拌しながら添加して重合反応させた後、アンモニアで中和しpH8~8.5にして0.3μmのフィルターでろ過した高分子微粒子水溶液を作成してエマルジョンCとする。

【0060】高分子微粒子D：反応容器に滴下装置、温度計、水冷式還流コンデンサー、攪拌機を備え、イオン交換水100部を入れ、攪拌しながら窒素雰囲気70℃で、重合開始剤の過流酸カリを0.2部を添加しておく。イオン交換水7部にラウリル硫酸ナトリウムを0.05部、スチレン15部、ブチルメタクリレート15部およびt-ドデシルメルカプタン0.02を入れたモノマー溶液を、70℃に滴下して反応させて1次物質を作成する。その1次物質に、過流酸アンモニウム10%溶液2部を添加して攪拌し、さらにイオン交換水30部、ラウリル硫酸カリ0.2部、スチレン30部、ブチルメタクリレート15部、ジベンタエリスリトールヘキサメタクリレート1部、t-ドデシルメルカプタン0.6部よりなる反応液を70℃で攪拌しながら添加して重合反応させた後、アンモニアで中和しpH8~8.5にして0.3μmのフィルターでろ過した高分子微粒子水溶液を作成してエマルジョンDとする。

【0061】このようにして作成した高分子微粒子を分散したエマルジョンを形成する物質として、スチレン、テトラヒドロフルフリルアクリレートおよびブチルメタクリレートの他に(α、2、3または4)-アルキルスチレン、(α、2、3または4)-アルコキシスチレン、3、4-ジメチルスチレン、α-フェニルスチレン、ジビニルベンゼン、ビニルナフタレン、ジメチルアミノ(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N、N-ジメチルアミノエチルアクリレート、アクリロイルモルフォリン、N、N-ジメチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、N、N-ジエチルアクリルアミド、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、エチルヘキシル(メタ)アクリレート、その他アルキル(メタ)アクリレート、メトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基のジエチレングリコールまたはポリエチレングリコールの(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、イソボニル(メタ)アクリレート、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、その他含フッ素、含塩素、含珪素(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、マレイン酸アミド、(メタ)アクリル酸等の1官能の他に架橋構造を導入する場合は(モノ、ジ、トリ、テトラ、ポリ)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1、4-ブタンジオール、1、5-ペンタンジオール、1、6-ヘキサジオール、1、8-オクタンジオールおよび1、10-デカンジオール等の(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、グリセリン(ジ、トリ)(メタ)アクリレート、ビスフェノールAまたはFのエチレンオキシド付加物のジ(メ

21

タ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート等を用いることができる。

【0062】このような高分子微粒子を形成するために用いる乳化剤としてはラウリル硫酸ナトリウムやラウリル硫酸カリの他にアニオン界面活性剤、非イオン界面活性剤および両性界面活性剤を用いることができ、前述のインクに添加することができる界面活性剤類を用いることができる。

【0063】重合開始剤は過硫酸カリや過硫酸アンモニウム他に、過流酸水素やアゾビスイソブチロニトリル、過酸化ベンゾイル、過酸化ジブチル、過酢酸、クメンヒドロパーオキシド、*t*-ブチルヒドロキシパーオキシド、パラメンタンヒドロキシパーオキシドなどを用いることができた。重合のための連鎖移動剤としては、*t*-ドデシルメルカプタンの他に *n*-ドデシルメルカプタン、*n*-オクチルメルカプタン、キサントゲン類である

22

ジメチルキサントゲンジスルフィド、ジイソブチルキサントゲンジスルフィド、あるいはジペンテン、インデン、1、4-シクロヘキサジエン、ジヒドロフラン、キサントゲンなどを用いることができる。

【0064】以上のように、本発明においては印字画像の紙等の被記録体に対するにじみが低減される高品質で、電歪素子を用いたヘッドを用いても目詰まりなどがおこりにくい実用性の高いインクジェット記録用インクを提供することができる。

10 【0065】尚、本発明はこれらの実施例に限定されるときでなく、本発明の主旨を逸脱しない限り種々の変更は可能である。

【0066】

【発明の効果】以上述べたように本発明は従来不十分であった普通紙、特に再生紙に対しても滲まない印字が可能なインクジェット記録用インクを提供するという効果を有する。

---

フロントページの続き

Fターム (参考) 2C056 FC02

2H086 BA55 BA56 BA59 BA60 BA62  
4J039 AE07 BA04 BA29 BC07 BC09  
BC12 BC13 BC33 BE01 BE03  
BE04 BE05 BE06 BE08 BE22  
BE33 CA03 CA06 EA10 EA42  
EA47 EA48 GA24